



PATENTSCHRIFT 128247

Wirtschaftspatent

Ertelt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

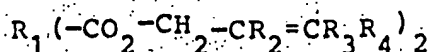
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 128 247 (44) 09.11.77 Int. Cl.² 2(51) C 08 F 226/02
(21) WP C 08 f / 195 737 (22) 12.11.76

-
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DL
(72) Hahn, Mathias, Dipl.-Chem.; Jaeger, Werner, Dr. Dipl.-Chem.;
Ballschuh, Detlef, Dr. Dipl.-Chem.; Wandréy, Christine,
Dipl.-Chem.; Reinisch, Gerhard, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Völkel,
Hans-Georg, Dipl.-Ing.; Bollmann, Waltraud, Dipl.-Ing.;
Lorenz, Werner, Dipl.-Ing.; Jentsch, Erwin, Dipl.-Ing., DL
(73) siehe (72)
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für
Polymerenchemie, Patentbüro, 153 Teltow, Kantstraße 55
-

- (54) Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen wasserlöslichen
Polyammoniumverbindungen
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen, die als Konduktivharz für die Beschichtung zu elektrisch leitfähigen Papieren Anwendung finden. Bisher bekannte Copolymerisate haben den Nachteil, daß Komplikationen beim Auftragen dieser Harze und bei der Weiterverarbeitung der bisher beschichteten Papiere (Klebrigkeit) auftraten. Zur Vermeidung dieser Nachteile wird jetzt die verfahrenstechnische Herstellung von Polyammoniumverbindungen aus diäthylenungesättigten Dimethylammoniumverbindungen und Comonomeren der allgemeinen Formel



durch radikalische Copolymerisation in einem Redoxsystem beschrieben.



- 1 - 128 247

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung verzweigter und/oder anteilig vernetzter, hochmolekularer, wasserlöslicher Polymerer aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren mit vernetzend wirkenden Cokomponenten. Vertreter dieser Verbindungsklasse beanspruchen Interesse als Flockungsmittel, Schlammkonditionierungsmittel, Antistatika, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen usw.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, daß die Anwendungseigenschaften wasserlöslicher, synthetischer Polymerer aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren bei Einsatz als Flockungs-

mittel, Schlammkonditionierungsmittel, Antistatika, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen und dergleichen mit steigendem Molekulargewicht verbessert werden.

Bekannt ist auch, daß das resultierende Molekulargewicht der Polymeren, die durch radikalische Polymerisation in Wasser hergestellt werden, vom Reinheitsgrad der eingesetzten Monomeren, von der Wahl des Initiatorsystems, von der Konzentration an Monomerem und Initiator, von der Zersetzungsgeschwindigkeit des Initiators u. a. m. abhängig ist. An wasserlösliche, synthetische Polymere, die zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papierbeschichtungen eingesetzt werden, werden zusätzliche Anforderungen gestellt. Sie müssen u. a. eine hinreichende Leitfähigkeit über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte aufweisen und sollen außerdem nur eine geringe Penetration in das Basispapier aufweisen und das beschichtete Basispapier durch einen Barriereffekt vor dem Eindringen von Lösungsmitteln bei der anschließenden Beschichtung mit der photoleitfähigen Schicht schützen. Dieses Eigenschaftsbild läßt sich erreichen, wenn man zur Lösung des Ausgangsmonomeren in Wasser höherfunktionelle, vernetzende, lösliche Comonomere in solchen Mengen hinzufügt, daß nach erfolgter Polymerisation ein verzweigtes und/oder anteilig vernetztes, wasserlösliches Polymeres erhalten wird. Dabei wird, wie allgemein bekannt ist, auch das Molekulargewicht der Polymeren im Vergleich zur Polymerisation ohne Zusatz von höherfunktionellen, vernetzenden, löslichen Comonomeren erhöht.

Derartige Copolymerisate aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen, z. B. Dimethyldiallylammoniumchlorid (im folgenden abgekürzt als DMDAAC) mit Methylenbisacrylamid und Tetraallylammoniumchlorid als lösliche, vernetzende Comonomere nennt die US-PS 3 544 318, bzw. mit Triallylaminhydrochlorid, Tetraallylammoniumchlorid und Methylenbisacrylamid als Comonomere die FR-PS 1 494 438. Die ge-

nannten Copolymerisate werden nach einem bekannten Verfahren hergestellt, daß in der US-PS 3 472 740 offenbart wird, wobei eine wäßrige Ammoniumpersulfatlösung kontinuierlich zu einer wäßrigen Lösung von DMDAAC und dem Comonomeren bei 80 °C zudosiert wird.

Es ist bekannt, daß radikalische Polymerisationen bei tieferen Temperaturen durch Redoxsysteme initiiert werden können. Diese Methode findet auch bei wäßrigen Systemen mit DMDAAC Anwendung. Nach Angaben der US-PS 3 639 208 werden Copolymerisate aus DMDAAC mit Acrylamid durch redox-initiierte Polymerisation bei 50 °C gewonnen, wobei die Monomeren, Ammoniumpersulfat und ein Chelatisierungsmittel vorgelegt und eine wäßrige Lösung von Kaliummetabisulfit und Kupfersulfat kontinuierlich zudosiert werden.

Verwendet man nun die bisher bekannten und vorstehend genannten Copolymerisate aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren und wasserlöslichen, höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Papierbeschichtungen, so weisen diese Polymeren nicht die verarbeitungstechnischen Eigenschaften auf, die eine komplikationslose Beschichtung mit der Papierstreichmasse sowie Weiterverarbeitung der beschichteten Papiere gestatten. So sind im Herstellungsverfahren der elektrisch leitfähigen Papiere bei der Beschichtung mit der Papierstreichmasse hohe Auftragsgewichte notwendig, bedingt durch die Fließeigenschaften der Beschichtungsmasse. Weiterhin weisen die so erhaltenen elektrisch leitfähigen Papiere eine nachteilige Klebrigkeit auf, was zu Verklebungen von Papierrollen, Ablagerungen und Papierrissen bei der Weiterverarbeitung führt.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, verzweigte und/oder anteilig vernetzte, wasserlösliche Polyammoniumverbindungen durch

Copolymerisation von diäthylenungesättigten Dialkylammoniummonomeren, vorzugsweise DMDAAC, mit höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren in rationellerer Verfahrensweise herzustellen, die gegenüber den bekannten Copolymerisaten Produkte darstellen, die vor allem bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren verarbeitungstechnisch günstigere Eigenschaften aufweisen, das heißt eine komplikationslose Beschichtung mit der Papierstreichmasse sowie eine komplikationslose Weiterverarbeitung der so gewonnenen elektrisch leitfähigen Papiere gewährleisten.

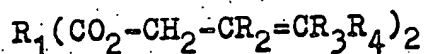
Wesen der Erfindung

Aufgabenstellung

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein neues Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen durch Copolymerisation neuer comonomerer Verbindungen zu entwickeln.

Merkmale der Erfindung

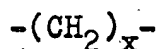
Es wurde gefunden, daß wasserlösliche, hochmolekulare, verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymerisate aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumsalzen, vorzugsweise DMDAAC, auch dann entstehen, wenn zur Copolymerisation in Wasser als höherfunktionelle, vernetzende Comonomere nur mäßig bis sehr wenig in Wasser lösliche Verbindungen ohne weitere Zusatzstoffe eingesetzt werden. Als mehrfach äthylenungesättigte, vernetzende Comonomere können Verbindungen der allgemeinen Formel I



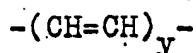
I

in der

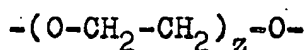
R_1 ein divalentes Radikal



oder ein divalentes Radikal

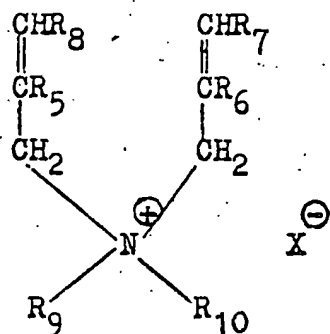


oder ein divalentes Radikal



oder einen divalenten Arylenrest, z. B. einen substituierten oder unsubstituierten Phenylenrest, oder einen divalenten, substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylenrest bedeutet. x , y und z sind ganze Zahlen, dabei ist x gleich 0 bis 20, y gleich 1 bis 4 und z gleich 0 bis 5. R_2 , R_3 und R_4 bedeuten Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen oder Cycloalkylreste mit 5 bis 6 C-Atomen oder Arylreste mit 6 bis 9 C-Atomen.

Als diäthylenungesättigte Dialkylammoniumverbindung werden hauptsächlich Verbindungen der allgemeinen Formel II



eingesetzt, in der R_5 , R_6 , R_7 und R_8 jeweils Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R_9 und R_{10} jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest oder einen Benzylrest und X^- ein Halogenid, Nitrat, Hydroxid, HSO_4^- oder $H_2PO_4^-$ bedeuten. Bei der radikalischen Copolymerisation der vorstehend genannten diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindun-

gen II mit 0,01 bis 5 Mol% eines oder mehrerer der mehrfach äthylenungesättigten vernetztenden Comonomeren I pro Mol Monomeres II werden hochmolekulare, wasserlösliche, verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymere erhalten, die in hervorragender Weise zur Herstellung elektrisch leitfähiger Papierbeschichtungen geeignet sind. Es sind nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse notwendig, um elektrisch leitfähige Papiere herzustellen, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Als Initiatoren der radikalischen Copolymerisation der Verbindungen I und II können solche Verbindungen eingesetzt werden, die bei Anregung freie Radikale bilden, wie z. B. wasserlösliche Peroxidisulfate oder aber anorganische oder organische Peroxide, Azoverbindungen, u. ä.. Vorteilhaft ist es, als Starter der Polymerisation ein Redoxsystem zu verwenden, da dann die Polymerisation bei wesentlich tieferen Temperaturen abläuft. In einem Redoxsystem wird der Katalysator durch ein Reduktionsmittel aktiviert, welches ohne Erwärmen auf höhere Temperaturen freie Radikale liefert. Gebräuchliche anwendbare Reduktionsmittel sind vor allem Schwefelverbindungen, wie z. B. Natriummetabisulfit, Thiosulfate, Bisulfite, Hydrogensulfite und reduzierende Salze, wie das Sulfat eines Metalles, das in mehr als einem Valenzzustand vorliegen kann, wie Kobalt, Eisen, Mangan oder Kupfer. Ein spezifisches Beispiel für ein solches Sulfat ist Eisen-(II)-Sulfat bzw. das leichter wasserlösliche Eisen-(II)-Ammoniumsulfat. Die üblichen Peroxidkatalysatoren, wie t-Butylhydroperoxid, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat oder Wasserstoffperoxid können in Verbindung mit vorstehenden Reduktionsmitteln oder Metallaktivatoren eingesetzt werden.

Vielfach ist es notwendig, bei Polymerisationen ein Chelatisierungsmittel zuzusetzen, vor allem dann, wenn Eisensalze zugegen sind. Dementsprechend werden nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verzweigte und/oder anteilig vernetzte, wasserlösliche, hochmolekulare Copolymere aus I und II hergestellt, indem man eine ca. 50%ige wäßrige Lösung des Monomeren II in einem Rührkessel mit Rührer, Gaseinleitung und Rückflußkühler vorlegt, Chelatisierungsmittel in einer Menge von 100 ppm bis etwa $5 \cdot 10^{-2}$ Mol pro Mol Monomeres zusetzt, die Temperatur der Lösung auf etwa 10 °C bis 50 °C, vorzugsweise 35 °C, einstellt, gelösten Sauerstoff durch Spülen mit Stickstoff entfernt, danach zwischen 0,01 und 5,0 Mol% des Vernetzers, ca. $1,0 \cdot 10^{-2}$ Mol pro Mol Natriummetabisulfit, zwischen 100 und 300 ppm Eisen-(II)-Ammoniumsulfat hinzufügt und ca. $1,25 \cdot 10^{-2}$ Mol pro Mol Ammoniumpersulfat als 0,275 molare Lösung über eine Periode von 50 Minuten einpumpt. Es ist vorteilhaft, entgegen üblichen Verfahrensweisen das Reduktionsmittel vorzulegen und das Oxydationsmittel zu zudosieren, um Nebenreaktionen zu unterbinden. Die Polymerisation kann isotherm oder adiabatisch ablaufen.

Die Erfindung soll durch folgende Ausführungsbeispiele erläutert werden:

Beispiel 1

50 g einer 50gew.%igen DMDAAC-Lösung werden in einer Polymerisationsapparatur mit Rückflußkühlung, Rührer und Gaseinleitung vorgelegt, mit 100 ppm Di-Natriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat-2-hydrat versetzt und bei 35 °C mit Stickstoff gespült. Nach der Zugabe von 380 mg Natriumdisulfit ($2 \cdot 10^{-3}$ Mol), 100 ppm Eisen-(II)-Ammoniumsulfat und 143 mg Malonsäurediallylester (0,5 Mol%) werden 616 mg Ammoniumpersulfat ($2,7 \cdot 10^{-3}$) in 10 ml Wasser in 100 Minuten hinzudosiert. Zur Isolierung des Copolymeren kann die Copolymerlösung mit Wasser verdünnt und dann das Co-

polymere durch Eingießen der wäßrigen Lösung in einen Nicht-löser wie z. B. Aceton ausgefällt werden. Für das in quantitativer Ausbeute anfallende, weiße, etwas hygroskopische, wasserlösliche Copolymere wird in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität bestimmt, die ca. 100 % höher ist als die Grenzviskosität des unter gleichen Bedingungen ohne Zusatz des Comonomeren erhaltene Homopolymeren des DMDAAC. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Beispiel 2

7,6 kg 50gew.%ige DMDAAC-Lösung (24,5 Mol) werden in einer geeigneten Polymerisationsapparatur mit 48,8 g Weinsäure (0,325 Mol) vorgelegt, auf 35 °C temperiert, und die Apparatur wird mit Stickstoff gespült. Nach Zugabe von 54,75 g Natriumdisulfit (0,29 Mol), 2,1 g Eisen-(II)-Ammoniumsulfat ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol) und 58,2 g Fumarsäurediallylester (0,4 Mol%) wird eine 0,5 molare Ammoniumpersulfatlösung kontinuierlich in einem Zeitraum von 70 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 11,5 ml pro Minute zugepumpt. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftrags-

gewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Beispiel 3

In einer geeigneten Polymerisationsapparatur werden 7,6 kg 50gew.%ige DMDAAC-Lösung mit 72,8 g Maleinsäurediallyl-ester (0,5 Mol%) nach Beispiel 2 copolymerisiert.

Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Beispiel 4

50 g einer 50gew.%igen wäßrigen DMDAAC-Lösung und 339 mg Diäthylenglykolbisallylcarbonat (0,8 Mol%) werden entsprechend Beispiel 1 copolymerisiert. Zur Isolierung des Copolymeren kann die Copolymerenlösung mit Wasser verdünnt und dann das Copolymere durch Eingießen der wäßrigen Lösung in einen Nichtlöser wie z. B. Aceton ausgefällt werden. Für das in quantitativer Ausbeute anfallende, weiße, etwas hygroskopische, wasserlösliche Copolymere wurde in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität bestimmt, die ca. 100 % höher ist als die Grenzviskosität des unter gleichen Bedingungen erhaltenen Homopolymeren des DMDAAC. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei

der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Beispiel 5

50 g einer 50gew.%igen wäßrigen DMDAAC-Lösung und 363 mg Terephthalsäurediallylester (0,8 Mol%) werden entsprechend Beispiel 1 copolymerisiert. Die Isolierung des Copolymeren erfolgt ebenfalls wie in Beispiel 1 beschrieben. Für das in quantitativer Ausbeute anfallende, weiße, etwas hygroskopische Copolymere wurde in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität bestimmt, die ca. 100 % höher liegt als die Grenzviskosität des unter gleichen Bedingungen erhaltenen Homopolymeren. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

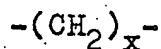
Beispiel 6

50 g einer 80gew.%igen DMDAAC-Lösung werden in einer Polymerisationsapparatur entsprechend Beispiel 1 mit 371 mg (0,8 Mol%) Cyclohexyldicarbonsäurediallylester copolymerisiert. Für das durch Eingießen der wäßrigen Copolymeren-

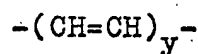
lösung in Aceton in fast quantitativer Ausbeute erhaltene, weiße, kaum hygroskopische, wasserlösliche Copolymere wird in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität gemessen, die etwa 100 % höher ist als die Grenzviskosität des unter gleichen Bedingungen ohne Zusatz des Comonomeren erhaltene Polymerisat des DMDAAC. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Erfindungsanspruch

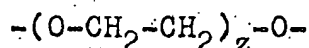
1. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen aus wasserlöslichen diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen mit Comonomeren in einem Redoxsystem, gekennzeichnet dadurch, daß 0,01 bis 5 Mol%, bezogen auf die monomere Dialkylammoniumverbindung, mindestens eines höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren der allgemeinen Formel $R_1(-CO_2-CH_2-CR_2=CR_3R_4)_2$, in der R_1 ein divalentens Radikal



oder ein divalentens Radikal



oder ein divalentens Radikal



oder einen divalenten Arylenrest, z. B. einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, oder einen divalenten, substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylenrest; x, y und z ganze Zahlen, und zwar x gleich 0 bis 20, y gleich 1 und 4 und z gleich 0 bis 5 und R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylreste mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Arylreste mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten, zu der 10 bis 80gew.-%igen diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindung zugesetzt und in Gegenwart eines Redoxsystems, wobei das Reduktionsmittel vorgelegt und das Oxidationsmittel zudosiert wird, in inerter Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 10 °C und 50 °C, vorzugsweise 35 °C, copolymerisiert werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Redoxsystem das System Ammoniumperoxidisulfat-Natriummetabisulfit (in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:0,5, vorzugsweise 1:0,75) in einer Konzentration von 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-2}$ Mol je Mol Monomer und Eisen-(II)-Ammoniumsulfat in einer Konzentration von 100 bis 300 ppm angewendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 bis 2, gekennzeichnet dadurch, daß dem System ein Chelatisierungsmittel, wie Weinsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure, vorzugsweise Weinsäure, in Mengen zwischen 100 ppm und $5 \cdot 10^{-2}$ Mol pro Mol Monomeres zugefügt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Copolymerlösungen zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.